

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PAT-NO: JP02000174012A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000174012 A

TITLE: FORMING METHOD OF PATTERNED DIELECTRIC  
THIN FILM  
EXCELLENT IN SURFACE MORPHOLOGY

PUBN-DATE: June 23, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UOZUMI, SATOSHI	N/A
KAGEYAMA, KENSUKE	N/A
ATSUGI, TSUTOMU	N/A
UCHIDA, HIROTO	N/A
OGI, KATSUMI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MATERIALS CORP	N/A

APPL-NO: JP10344551

APPL-DATE: December 3, 1998

INT-CL (IPC): H01L021/316, C01G025/00 , G02B006/13 , H01G004/33

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a patterned dielectric thin film, which can be used as an electronic and optical device material excellent in surface morphology, electrical characteristics, and optical characteristics,

according  
to sol-gel method without the necessity for using resist.

SOLUTION: Water is liberated by emitting radiation, and a solution of a film-forming material for sol gel is applied onto a substrate, the solution being added with a photosensitive agent (such as o-nitrobenzaldehyde) whose pyrolysis starting temperature is 200 to 290

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-174012  
(P2000-174012A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	U P
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00	
G 0 2 B 6/13		G 0 2 B 6/12	M
H 0 1 G 4/33		H 0 1 G 4/06	1 0 2
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-344551  
(22) 出願日 平成10年12月3日 (1998.12.3)

(71) 出願人 000006264  
三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
(72) 発明者 魚住 学司  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 影山 謙介  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内  
(74) 代理人 100081352  
弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

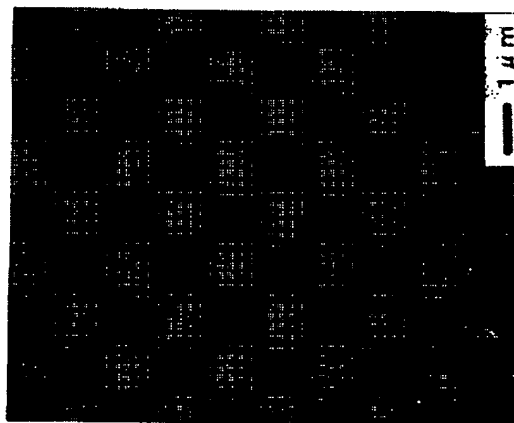
(54) 【発明の名称】 表面モフォロジーに優れたパターン化誘電体薄膜の形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 レジストを使用せずに、ゾルゲル法により、表面モフォロジー、電気特性、光学特性に優れた、電子・光デバイス材料として使用できるパターン化誘電体薄膜を成膜する。

【解決手段】 放射線照射により水を遊離し、熱分解開始温度が 200~290℃である感光剤（例、 $\alpha$ -ニトロベンズアルデヒド）を添加したゾルゲル用成膜原料溶液を、基板に塗布し、得られた塗膜を乾燥してゲル化させ、ゲル化した塗膜に放射線を照射して画像形成露光し、露光した塗膜を溶媒で現像して未露光部を除去し、現像の済んだ塗膜を、200~290℃で加熱して感光剤を熱分解させ、次いで 300~370℃で仮焼成し、最後に 550℃以上で本焼成して結晶化させて、パターン化誘電体薄膜を形成する。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射線を照射されると水を遊離する感光剤を含有するゾルゲル法用の成膜原料溶液を基板上に塗布し、得られた塗膜を乾燥してゲル化させ、ゲル化した塗膜に放射線を照射して画像形成露光し、露光した塗膜を溶媒で現像して未露光部を除去し、現像の済んだ塗膜を仮焼成して金属酸化物に変化させ、最後に本焼成して金属酸化物の膜を結晶化させることからなるパターン化誘電体薄膜の形成方法において、

前記感光剤が、300℃未満の熱分解開始温度を持ち、かつ残留物を残さずに熱分解できるものであり、

前記仮焼成が、前記感光剤の熱分解開始温度以上、300℃未満の温度で行う第1加熱工程と、300℃以上、400℃未満の温度で行う第2加熱工程の少なくとも2段階からなることを特徴とする、パターン化誘電体薄膜の形成方法。

【請求項2】 本焼成の温度が600～700℃である請求項1記載の方法。

【請求項3】 感光剤の熱分解開始温度が200～290℃であり、第1加熱工程の加熱温度が200～290℃、第2加熱工程の加熱温度が300～370℃である、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 感光剤が $\alpha$ -ニトロベンズアルデヒド、 $\alpha$ -ニトロベンジルアルコール、および1-ヒドロキシメチル-2-ニトロナフタレンよりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の方法により形成されたパターン化誘電体薄膜を有する基板。

【請求項6】 誘電体薄膜がチタン酸ジルコン酸鉛である、請求項5記載のパターン化誘電体薄膜を有する基板。

【請求項7】 誘電体薄膜の表面の結晶粒の平均粒径が0.05～0.2  $\mu\text{m}$ の範囲内である、請求項5または6記載のパターン化誘電体薄膜を有する基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線、電子線、イオンビーム、X線などの放射線に感応する加水分解性有機金属化合物溶液を用いて、ネガ型のパターン化誘電体薄膜を形成する方法に関する。本発明の方法により形成されたパターン化誘電体薄膜は、その優れた表面モフォロジー、電気特性、および光学特性により、キャパシター膜、光導波路、光学素子等といった電子・光デバイスの材料として使用できる。

## 【0002】

【従来の技術】誘電体薄膜は、ゾルゲル法、CVD法、スパッタリング法などの成膜方法により形成することができる。ここで、ゾルゲル法は、金属アルコキシド等の

加水分解性金属化合物の溶液を加水分解および重縮合(脱水)して得たゲル状の含水金属酸化物の膜を焼成して、金属酸化物の薄膜を得る方法である。

【0003】この誘電体薄膜をキャパシター膜、光導波路、光学素子等といった電子・光デバイスの材料として使用するには、パターン化する必要がある。誘電体薄膜のパターン化は、半導体薄膜の場合と同様に、レジストを利用したフォトリソグラフィー技術により行うのが普通である。

【0004】このレジストを用いたパターン化は、①レジストの塗布またはレジスト膜の貼付、②必要によりレジスト膜の乾燥、③放射線による画像形成露光、④レジストの現像、⑤露出部の誘電体薄膜のエッチング、⑥レジストの除去、という工程を経て行われ、工程数が多く、コスト高の原因となっていた。

【0005】レジストを利用せずにパターン化誘電体薄膜を形成する方法として、ゾルゲル法による誘電体薄膜形成用組成物(加水分解性金属化合物を含有する溶液)に、放射線が照射されると水を遊離する感光剤を含有させておくことが知られている。この組成物を基板上に塗布し、膜を乾燥させてゲル化させた後、放射線により画像形成露光すると、露光部では重縮合が進行して膜が緻密化するため、未露光部と溶媒に対する溶解度差ができる。従って、溶媒により未露光部を除去することで現像できる。その後、焼成により露光部の膜を金属酸化物に変化させ結晶化させると、ネガ型のパターン化誘電体薄膜が得られる(特開平7-187669号公報参照)。

【0006】この方法はレジストを使用しないので、上記工程のうち、①、②、④、⑥といったレジストに付随する工程が省略され、少ない工程で、微細にパターン化された誘電体薄膜を形成することができる。上記の焼成は、大気雰囲気中300～800℃で行われる。通常は、この焼成は、500℃以下(通常は400～500℃)の仮焼成(金属酸化物への熱分解と重縮合)と500℃以上(通常は550～800℃)の本焼成(金属酸化物の結晶化)の2段階で行われる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記特開平7-187669号公報に記載の方法では、必ずしも表面モフォロジーに優れたパターン化誘電体薄膜を得ることができないことに気付いた。ここで、表面モフォロジーとは、誘電体薄膜の表面性状のことであり、具体的には表面の結晶粒の粒径やそのバラツキ、さらには異常析出物の有無などにより判定される。

【0008】即ち、上記公報に記載の方法では、結晶粒の粒径が粗大で、粒径のバラツキが大きく、および/または異常析出物が表面に現れることがある。その結果、パターン化誘電体薄膜の電気特性や光学特性が大きく劣り、各種電子・光デバイスの材料として使用できないことがある。

【0009】本発明の目的は、キャパシター膜、光導波路、光学素子等の電子・光デバイスの材料として使用するのに適した、表面モフォロジーに優れ、電気特性と光学特性にも優れたパターン化誘電体薄膜を確実に形成することができる方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述した感光剤を利用したゾルゲル法によるパターン化誘電体薄膜の形成において表面モフォロジーが悪化する原因について研究を重ねた。その結果、感光剤の熱分解温度や上記の仮焼成温度が不適切であると、誘電体薄膜の表面モフォロジーに悪影響を及ぼすことを究明した。

【0011】具体的には、従来は仮焼成を300℃以上、通常は400℃以上の温度で行っているが、この仮焼成の温度が400℃以上になると、感光剤を添加しない誘電体薄膜と比べて表面モフォロジーが粗く（結晶粒が粗大に）なり、かつ異常析出物が析出するようになって、電気特性や光学特性が大きく低下し、電子・光デバイス材料として使用不能になる。仮焼成温度が400℃以上と高いと、加水分解性金属化合物の重縮合や熱分解が感光剤の熱分解と同時に起こるようになり、感光剤の熱分解が表面モフォロジーに悪影響を及ぼすためと考えられる。

【0012】従って、この場合は、仮焼成を400℃より低温で行うことが優れた表面モフォロジーを確保するのに重要となるが、仮焼成温度がこのように低いと、仮焼成中に感光剤が完全に熱分解せず、仮焼成後も残留する感光剤またはその残渣が誘電体薄膜の表面モフォロジーに悪影響を与えることがわかった。

【0013】この点についてさらに検討した結果、感光剤として、熱分解開始温度が300℃未満、好ましくは290℃以下で、かつ熱分解後に残留物が残らないものを使用し、仮焼成を二段、即ち、主として感光剤の熱分解を目的とする300℃未満の温度での加熱工程と、主として加水分解性有機金属化合物の熱分解と重縮合を目的とする300℃以上での加熱工程、に分けて行うことにより、表面モフォロジーが優れ、そのため電気特性と光学特性にも優れたパターン化誘電体薄膜を確実に形成できることを見出した。

【0014】なお、このように最初の加熱工程で感光剤の大部分を熱分解により除去してしまえば、感光剤がその後の仮焼成に悪影響を及ぼすことが避けられるので、第2の加熱工程（従来の仮焼成にあたる）を400℃以上の温度で行うことも不可能ではない。しかし、最初の加熱工程で感光剤を完全に熱分解させることは、感光剤の熱分解温度がよほど低くなければ困難であるので、残留する感光剤残渣の悪影響を避けるには、第2の加熱工程を400℃未満の温度で行うのがよい。

【0015】ここに、本発明は、放射線を照射されると水を遊離する感光剤を含有するゾルゲル法用の成膜原料溶液を基板上に塗布し、得られた塗膜を乾燥してゲル化

させ、ゲル化した塗膜に放射線を照射して画像形成露光し、露光した塗膜を溶媒で現像して未露光部を除去し、現像の済んだ塗膜を仮焼成して金属酸化物に変化させ、最後に本焼成して金属酸化物の膜を結晶化させることからなるパターン化誘電体薄膜の形成方法において、前記感光剤が、300℃未満の熱分解開始温度を持ち、かつ残留物を残さずに熱分解できるものであり、前記仮焼成が、前記感光剤の熱分解開始温度以上、300℃未満の温度で行う第1加熱工程と、300℃以上、400℃未満の温度で行う第2加熱工程の少なくとも2段階からなることを特徴とする、パターン化誘電体薄膜の形成方法である。

【0016】好適態様においては、本焼成の温度が600～700℃である。さらに、感光剤の熱分解開始温度と第1加熱工程の加熱温度はいずれも200～290℃の範囲が好ましく、第2加熱工程の加熱温度は300～370℃であることが好ましい。

【0017】本発明によれば、上記の方法により形成されたパターン化誘電体薄膜を有する基板も提供される。この誘電体薄膜は好ましくはチタン酸ジルコン酸鉛からなる薄膜であるが、これに制限されるものではない。本発明により、誘電体薄膜の表面の結晶粒の平均粒径が0.05～0.2μmの範囲内にある、表面モフォロジーに優れ、従って電気特性と光学特性にも優れたパターン化誘電体薄膜を形成することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の方法が適用できる誘電体薄膜の組成は、金属酸化物である限り特に制限されない。例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、ランタン含有チタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）、チタン酸ストロンチウム（STO）、チタン酸バリウム（BTO）、チタン酸バリウムストロンチウム（BST）、チタン酸ビスマス（ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ）といった2種以上の金属を含む複合酸化物型の誘電体薄膜が代表的であるが、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）、二酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、二酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、二酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）といった単一金属酸化物の誘電体薄膜にも適用可能である。

【0019】本発明のパターン化誘電体薄膜の形成は基本的にゾルゲル法である。従って、成膜原料はゾルゲル法用の原料溶液であり、従来より知られているものと同様でよい。

【0020】一般にゾルゲル法用の成膜原料溶液は、加水分解性の金属化合物を含む溶液である。加水分解性金属化合物としては、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、カルボン酸塩などが使用できる。

【0021】原料溶液は、誘電体薄膜の組成に応じた割合で各金属の加水分解性化合物を含有する。一般に、チタンやジルコニウムの原料はアルコキシド（例、アロキシド、イソアロキシド、n-ブトキシド、t-ブト

キシド)、鉛やアルカリ土類金属(例、バリウム、ストロンチウム)はカルボン酸塩(例、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩)を使用することが多い。鉛のように揮発し易い金属成分は、成膜中の損失を見越して、やや多め(例、5~10%過剰)に含有させることが好ましい。

【0022】原料溶液は、各金属原料を適当な有機溶媒に溶解させたものである。溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノールなどのアルコール類;酢酸、プロピオン酸などの低級脂肪酸カルボン酸類;シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類を

はじめとする各種の極性有機溶媒が使用できるが、通常はアルコール類である。溶媒は2種以上の混合溶媒でもよい。

【0023】原料の金属化合物がカルボン酸塩のように結晶水を持つ場合には、この化合物を最初に溶媒に溶解させ、次いで共沸蒸留により水を除去して、溶液を脱水しておく。その後に残りの金属化合物(例、アルコキシド)を添加して溶解させると、原料溶液が得られる。成膜を促進させるため、原料溶液を例えば還流加熱して、加水分解性金属化合物(例、アルコキシド)を部分加水

分解、さらには部分重縮合させてもよい。

【0024】本発明では、このゾルゲル法用の成膜原料溶液に、放射線照射により水を発生する感光剤を含有させる。特開平7-187669号公報にも説明されているように、金属原料として用いる金属化合物自体も放射線に対して感受性があり、放射線を照射すると、露光部では加水分解と重縮合が優先的に起こり、膜が緻密化するので、露光部と未露光部ではある程度の溶解度差が生ずる。

【0025】原料溶液が上記の感光剤を含有すると、放射線照射により水が遊離し、これが加水分解および重縮合反応を促進させ、三次元架橋した緻密な構造が生成するので、一種の硬化触媒として作用する。そのため、露光部では膜の硬化が著しく進み、感光剤を添加しない場合に比べて、露光部と未露光部との溶解度差が非常に大きくなり、パターンが解像度が向上する。また、原料金属化合物自体の放射線感受性に比べて感光剤の放射線感受性は大きいので、照射線量を少なくすることができる。

【0026】本発明で用いる感光剤は、誘電体薄膜の表面モフォロジーへの悪影響を避けるため、仮焼成中に、原料金属化合物の縮重合や熱分解より先に、まず感光剤が熱分解するように、熱分解開始温度が300℃未満、好ましくは200~290℃のものを使用する。また、この感光剤は、後述する少なくとも二段の仮焼成中に完全に熱分解して、残留物を残さずに熱分解できるものがよい。仮焼成後に感光剤に由来する残留物が残ると、誘導体薄膜の電気特性等に悪影響がある。

【0027】放射線照射により水を遊離する感光剤としては、放射性が照射されると分子内または分子間で脱水

反応が起こり、水を遊離することができる任意の化合物を使用することができる。このような化合物の例は、分子内にニトロ基などの電子吸引基と水酸基などの電子供与基とを有している芳香族有機化合物である。電子吸引基と電子供与基は比較的近接した位置に存在することが好ましい。熱分解開始温度が200~290℃の範囲である、この種の感光剤の具体例としては、o-ニトロベンズアルデヒド、o-ニトロベンジルアルコール、1-ヒドロキシメチル-2-ニトロナフタレンなどが挙げられる。これらの感光剤は1種もしくは2種以上を使用できる。

【0028】原料溶液中の原料金属化合物の濃度は1~20重量%の範囲内が好ましい。上記感光剤の添加量(2種以上を併用する場合は合計量)は、溶液中の原料金属化合物の総金属原子数に対して0.1~3モル%、好ましくは0.5~1モル%の範囲内である。感光剤の添加量が少なすぎると、露光部と未露光部との溶解度差が大きくなり、パターンの解像度が低下する。感光剤の添加量が多すぎると、照射により周囲の未露光部の塗膜まで変性してしまい、やはり解像度が低下する。

【0029】原料溶液には、貯蔵時のゲル化を防止する安定化剤として、アセチルアセトン、エタノールアミン、オキソブタン酸エチルなどのキレート形成化合物を添加してもよい。その添加量は、溶液中の原料金属化合物の総金属原子数に対して0.05~10モルの範囲内が好ましい。

【0030】原料溶液の基板への塗布は、均一な膜厚の塗膜が形成される塗布法であれば特に制限されないが、工業的にはスピコート法が採用されることが多い。塗膜を乾燥させてゲル化させる。この乾燥は、必要に応じて加熱しながら行う。加熱温度は、感光剤の熱分解開始温度より十分に低い温度とする。通常は150℃以下の温度である。

【0031】ゲル化した塗膜に次いで、パターン化のために放射線を照射して露光する。放射線は、感光剤の種類によっても変化するが、紫外線、電子線、イオンビーム、X線等が一般的である。紫外線源は、例えば、低圧水銀灯、エキシマレーザ等であり、画像形成露光は、常法により、マスクを通して放射線を照射するか、或いは放射線源がレーザーの場合にはパターン化されたレーザー光を照射する直描法によって行うことができる。照射エネルギー量は特に制限されず、膜厚や感光剤の種類によっても変動するが、通常は100 mJ/cm<sup>2</sup>以上であればよい。

【0032】この放射線照射により、露光部では感光剤から水が発生して塗膜が硬化(緻密化)化し、アルコールなどの溶媒への溶解度が低下する。本発明では、感光剤の存在により塗膜の放射線感受性が高くなっているので、少ない照射線量で露光部を選択的に硬化させることができる。そのため、電子線などの高エネルギー量の放

射線ではなく、紫外線でも十分に照射の目的を達成できる。

【0033】所望により、放射線照射後、乾燥不活性ガス（ $N_2$ 、Ar等）雰囲気中で40～100℃に1～10分間程度放置してもよい。こうして空気中の水分を遮断して温度保持することにより、未露光部の金属原料の加水分解を抑制したまま、露光部の塗膜の硬化をさらに進めることができるので、露光部と未露光部との溶解度差が一層大きくなる。

【0034】その後、適当な溶媒を用いて現像することにより、未露光部にある未硬化の塗膜を除去すると、露光部に対応するネガ型のパターンが基板上に形成される。現像剤として用いる溶媒は、未露光部の材料を溶解でき、露光部の硬化膜に対する溶解性の小さい溶媒であればよい。好ましい溶媒はアルコール類である。適当なアルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどのアルコキシアルコールがある。これでは溶解力が高すぎ、未露光部だけでなく、露光部まで溶解が起こりうる場合には、上記アルコールにエチルアルコール、イソプロピルアルコール（IPA）などのアルキルアルコールを添加することにより、溶解力を調整することができる。現像にフッ酸/塩酸の混酸といった腐食性に強い酸を使用する必要はなく、腐食性のない、安全で安価なアルコール等の溶媒で現像を行うことができることも、本発明の利点の1つである。

【0035】現像は、例えば、常温の溶媒に10秒～10分間程度浸漬することにより実施できる。現像条件は、未露光部が完全に除去され、露光部は実質的に除去されないように設定する。従って、現像条件は、放射線の照射量、その後の熱処理の有無、現像に用いる溶媒の種類に

応じて変動する。

【0036】現像により未露光部を除去した後、必要以上の塗膜溶解を阻止するために、露光部の塗膜の溶解能がないか溶解能が小さい、適当な有機溶媒によってリンスを行うことが好ましい。このリンス液としては、例えば、エステル類（例、酢酸エチル）、ケトン類（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、炭化水素類（例、トルエン、n-ヘキサン）などが使用できる。また、イソプロピルアルコールのように、極性が比較的小さいアルコールもリンス液として使用できる。

【0037】現像により得られたネガ型の塗膜パターンを焼成により誘電体薄膜パターンに変化させる。この焼成は、塗膜中の金属化合物を加水分解と脱水（重縮合）または熱分解により金属酸化物に変化させる仮焼成（仮焼）と、得られた金属酸化物の薄膜を結晶化させる本焼成（アニーリングともいう）の2段階で行われ、本焼成温度の方が高い。

【0038】本発明においては、この仮焼成をさらに2段階で行う。即ち、塗膜中の金属化合物の熱分解が起こる前に、予め塗膜中に残留する感光剤の少なくとも一部

を熱分解させるために、第1加熱工程として感光剤の熱分解開始温度以上で、300℃未満の温度での加熱を行う。なお、この第1加熱工程で塗膜中の残留感光剤の大部分を熱分解させることが好ましいが、これを完全に熱分解させて塗膜から除去する必要はない。第1加熱工程の好ましい加熱温度は200～290℃であり、加熱時間は1～20分間程度でよい。

【0039】こうして感光剤を少なくとも部分的に熱分解させて除去した後、仮焼成の第2加熱工程を行って、金属化合物の重縮合（脱水）と熱分解を完了させ、塗膜を金属酸化物の薄膜に変化させる。この第2加熱工程の温度は、従来の仮焼成温度と同様に400～550℃の比較的高い温度で行うこともできるが、この温度が高すぎると、残留する感光剤残渣の影響により膜の表面モフォロジーが粗くなったり、結晶性が悪くなる。さらには膜の剥離が起こることもある。また、第1加熱工程における感光剤の熱分解の割合が低い場合には、感光剤が同時に熱分解することによる悪影響も起こる。

【0040】従って、仮焼成の第2加熱工程の温度は、400℃未満とし、好ましくは300～370℃の範囲とする。加熱時間は通常は1～20分間程度でよい。この仮焼成の第2加熱工程で感光剤が残留物を残さずに、実質的に完全に熱分解することが好ましい。もし、このような条件での仮焼成では熱分解または金属酸化物への転換が不完全である場合には、さらに昇温して、例えば400～550℃の温度で第3の加熱を行って仮焼成を完了させてもよい。なお、塗布から仮焼成までをさらに1回または数回反復して、膜厚を増大させることもできる。

【0041】その後の結晶化のための本焼成は、従来と同様に実施すればよく、誘電体の材料によって適当な温度を選択すればよい。代表的な本焼成温度は600～700℃である。こうして、パターン化誘電体薄膜が基板上に形成される。

【0042】本発明の方法によると、仮焼成時に感光剤を予め熱分解させ、かつ仮焼成を比較的低温で行うことで、感光剤による表面モフォロジーの悪影響が防止され、感光剤を使用せずにゾルゲル法により成膜された誘電体薄膜と同等以上の優れた表面モフォロジーを有するパターン化誘電体薄膜を形成することができる。即ち、表面の結晶粒が微細かつ均一で、異常析出物の見られないパターン化誘電体薄膜が得られる。

【0043】

【実施例】（実施例1）酢酸鉛3水和物を溶媒の2-メトキシエタノールに溶解させた後、得られた溶液から共沸蒸留により水を除去した。次いで、この溶液に、テトラn-ブトキシジルコニウムとテトライソプロポキシチタンを加え、さらに溶液に含まれる総金属原子1molにつき0.5molに相当する量のo-ニトロベンズアルデヒド（感光剤、熱分解開始温度約260℃）と3molに相当する量の1,3-ブタンジオール（安定化剤）を添加



し、140℃で1時間の加熱還流を行って、加水分解性金属化合物を部分加水分解および部分重縮合させて、ゾルゲル法用のPZT成膜用原料溶液を調製した。この溶液中の原料金属化合物の合計濃度は12重量%であり、Pb/Zr/Tiの金属原子比は110/40/60であった。

【0044】得られた溶液の一部を濃縮し、生成したゲルについて大気雰囲気下でTG-DTA分析を行い、感光剤を含有しない従来のPZTと同様に、前駆体の分解（金属酸化物の形成）が $\leq 600^\circ\text{C}$ で完了することを確認した。

【0045】この溶液をスピコート法で6インチウエハの白金基板上に塗布し、大気中で95℃にて1分間乾燥して塗膜をゲル化させた後、マスクを介して紫外線（中心波長365 nm）を10分間照射することにより画像形成露光した。その後、2-プロパノールと2-メトキシエタノールの1:1混合溶媒で現像して未露光部を除去した。次いで、大気中で仮焼成を行った。この仮焼成は、それぞれ表1に示す第1工程と第2工程の2段階で行い、加熱時間はいずれも10分間であった。

【0046】以上の塗布から仮焼成までの工程を2回繰り返した。なお、露光時のマスクは同じものを同じ位置で使用した。最後に、結晶化のための本焼成を表1に示す温度で大気中で行って、成膜を完了した。得られたパターン化PZT薄膜の膜厚は0.2  $\mu\text{m}$ であり、目視では\*

\*鏡面に見えた。

【0047】得られたPZT薄膜の結晶構造をX線回折で調べたところ、ペロブスカイト型結晶となっていることを確認した。X線回折ピークの半値幅から評価した結晶性は、感光剤を添加せずにゾルゲル法により同様に成膜した従来のPZT薄膜と同程度であった。また、このPZT薄膜のZr/Tiの原子比をEPMAで分析したところ、原料溶液中の組成と同じであった。

【0048】このPZT薄膜の上に白金電極を形成して上下の白金電極間に電圧を印加することにより膜の電気特性（誘電分極）を測定したところ、図1に示すように、残留分極量(Pr)が約30~40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きく、電気特性に優れていた。薄膜表面の電子顕微鏡観察では、結晶粒の粒子径が約0.05~0.20  $\mu\text{m}$ であり、よく揃っていて、異常析出物は観察されなかった。かかる電子顕微鏡写真の1例を図2に示す。エリプソメトリーにより測定したこのPZT薄膜の屈折率は2.5~2.7であり、バルクのPZTと同等であった。このように、電気特性、光学特性、表面モフォロジーのいずれも、従来のPZT薄膜と同等またはそれ以上であった。表1に、結晶粒の平均粒径と屈折率も併せて示す。

【0049】

【表1】

仮焼成温度 (°C)		本焼成温度 (°C)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	屈折率
第1加熱	第2加熱			
200	300	600	0.18	2.6
200	300	700	0.20	2.5
290	350	600	0.05	2.7
290	350	700	0.07	2.6

【0050】(比較例1)感光剤として、熱分解後もイオウ等の残留物が残るジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸を使用した以外は、実施例1と全く同様にパターン化PZT薄膜を基板上に形成した。薄膜は、目視では白濁しており、鏡面ではなかった。

【0051】得られたPZT薄膜の結晶構造をX線回折で調べたところ、ペロブスカイト型結晶となっていることを確認した。X線回折ピークの半値幅は、従来のPZT薄膜より大きく、結晶性が悪かった。また、電気特性、光学特性、表面モフォロジーはいずれも、従来のPZT薄膜のそれより悪かった。

【0052】(比較例2)仮焼成の第2工程を450℃で行った以外は、実施例1と全く同様にパターン化PZT薄膜を基板上に形成した。従って、使用した感光剤も実施例1と同じものであった。

【0053】得られたPZT薄膜（目視では白濁しており鏡面ではなかった）の結晶構造をX線回折で調べたと※50

※ころ、ペロブスカイト型結晶となっていることを確認した。X線回折ピークの半値幅は、従来のPZT薄膜より大きく、結晶性が悪かった。強誘電特性は、図3に示すように、残留分極量(Pr)が約0.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、非常に悪かった。

【0054】膜表面の電子顕微鏡観察（電子顕微鏡写真の1例を図4に示す）では表面に粒子径が約0.6  $\mu\text{m}$ の異常析出物が多数みられ、結晶粒の平均粒径は0.5  $\mu\text{m}$ であった。また、エリプソメトリーによる屈折率の測定は不可能だった。このように電気特性、表面モフォロジー、光学特性のいずれも、従来のPZT薄膜より悪くなった。

【0055】(比較例3)仮焼成を2段階に分けず、350℃の1段階（加熱時間10分間）で行った以外は、実施例1と全く同様にパターン化PZT薄膜を基板上に形成した。従って、使用した感光剤も実施例1と同じものであった。

11

【0056】得られたPZT薄膜は目視では鏡面であり、X線回折ではペロブスカイト型結晶となっていたが、X線回折ピークの半値幅は従来のPZT薄膜より大きく、結晶性が悪かった。また、電気特性、表面モフォロジー、光学特性はいずれも実施例1のそれより悪くなった。

【0057】

【発明の効果】本発明により、レジストを使用せずに簡単な成膜操作で、電気特性、表面モフォロジー、光学特性のいずれにも優れたパターン化誘電体薄膜を形成することができ、成膜されたパターン化誘電体薄膜は、キャパシター膜、光導波路、光学素子等といった電子・光デバイスの材料として使用可能な特性を有している。ゾルゲル法はCVD法やスパッタリング法に比べて低コストで誘電体薄膜を大量に製造することができるので、パターン化誘電体薄膜を用いた電子・光デバイス材料を低コ

12

ストで効率よく製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

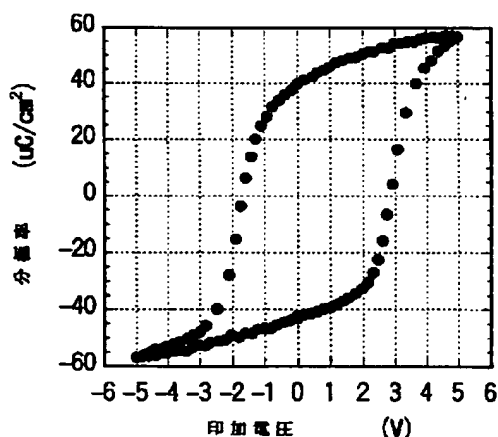
【図1】本発明に従って成膜したパターン化PZT薄膜（仮焼成の第1加熱温度290℃、同第2加熱温度350℃、本焼成温度600℃）の電気特性（誘電分極）を示すグラフである。

【図2】本発明に従って成膜したパターン化PZT薄膜（焼成条件は図1と同じ）の表面モフォロジーを示す電子顕微鏡写真である。

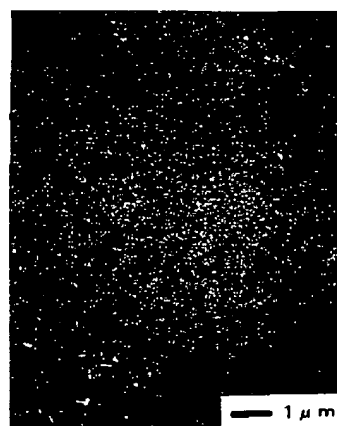
10 【図3】比較例で成膜したパターン化PZT薄膜（仮焼成の第1加熱温度290℃、同第2加熱温度450℃、本焼成温度600℃）の電気特性（誘電分極）を示すグラフである。

【図4】比較例で成膜したパターン化PZT薄膜（焼成条件は図3と同じ）の表面モフォロジーを示す電子顕微鏡写真である。

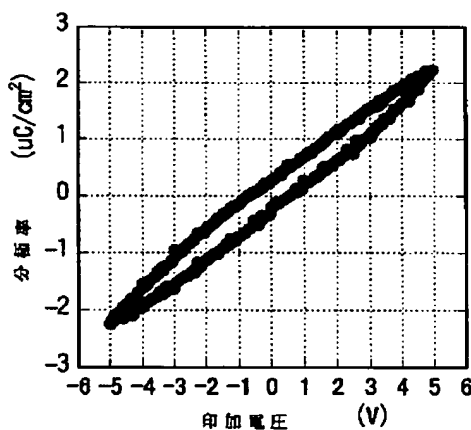
【図1】



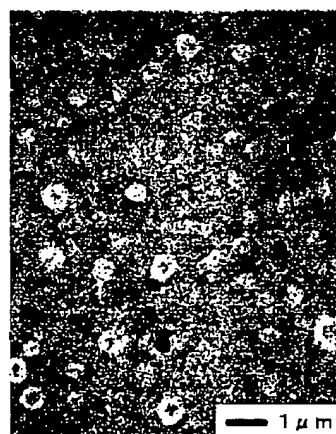
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月7日(1998.12.7)

【手続補正1】

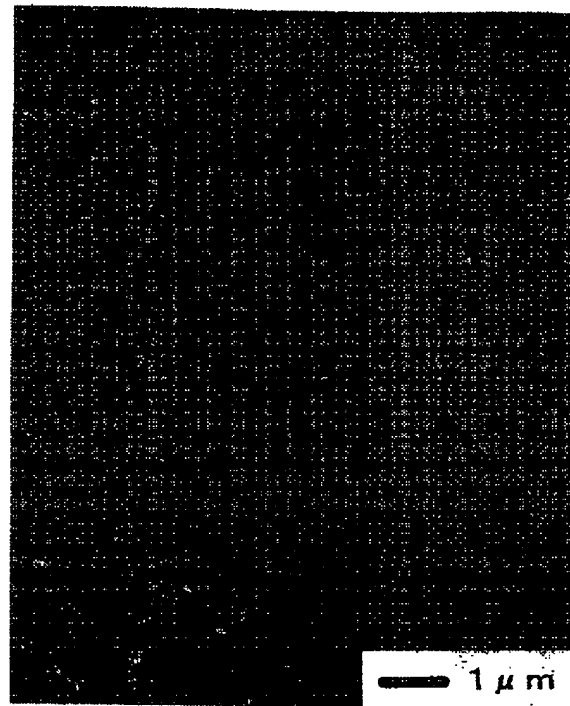
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



図面代用写真

【手続補正2】

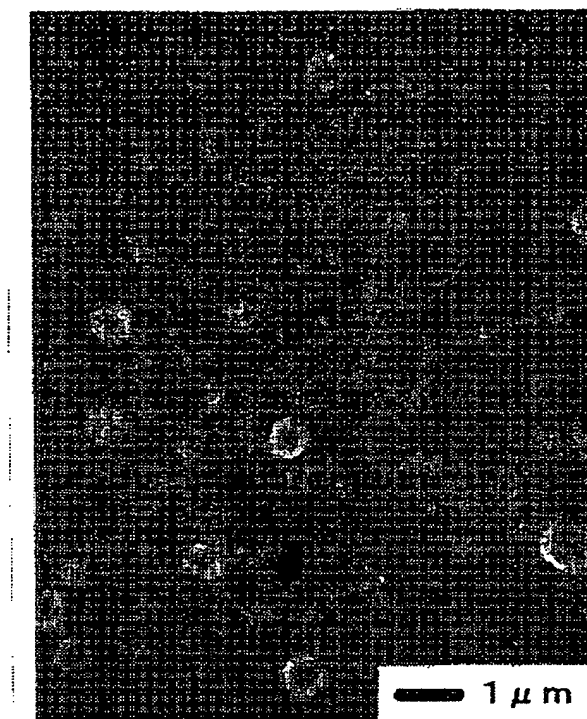
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



図面代用写真

---

フロントページの続き

(72)発明者 厚木 勉  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 内田 寛人  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内  
(72)発明者 小木 勝実  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内